

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-149475

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

G02B 6/12  
C08F290/00

(21)Application number : 2001-347134

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.2001

(72)Inventor : KOYANAGI TAKAO  
YOKOSHIMA MINORU**(54) RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL WAVEGUIDE AND ITS HARDENED PRODUCT****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin composition for an optical waveguide and its hardened product which makes the process of forming a waveguide easy and multilayer optical wiring possible.

**SOLUTION:** The resin composition for an optical waveguide contains (A) an ethylenically unsaturated group-containing carboxylic acid resin having at least one ethylenically unsaturated group and at least one carboxyl group in the molecule, (B) a diluent and (C) a photopolymerization initiator.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

06.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's  
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-149475  
(P2003-149475A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 2 B 6/12		C 0 8 F 290/00	2 H 0 4 7
C 0 8 F 290/00		G 0 2 B 6/12	N 4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-347134 (P2001-347134)

(22) 出願日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号

(72) 発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚 3 - 31 - 9

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台 4 - 6 - 32

Fターム (参考) 2H047 QA05 TA43

4J027 AE00 AE01 AE02 BA03 BA07

BA08 BA13 BA19 BA20 BA21

BA25 BA26 CB10 CC03 CC05

CD01

(54) 【発明の名称】 光導波路用樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】導波路形成工程が容易で、多層の光配線が可能な光導波路用樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂 (A) と希釈剤 (B) と光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする光導波路用樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）と希釈剤（B）と光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする光導波路用樹脂組成物。

【請求項2】エチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）が、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）と（メタ）アクリル酸（b）と任意成分として、分子中に1個のカルボン酸と2個の水酸基を有する化合物（c）の反応物（I）と多塩基酸無水物（d）の反応物である請求項1記載の光導波路用樹脂組成物。

【請求項3】請求項1または2記載の光導波路用樹脂組成物の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般光学や微小光学分野で、さらに光通信や光情報処理の分野で用いられる種々の光集積回路または光配線板等に利用できる光導波路用樹脂組成物及びその硬化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光情報処理、光通信分野で用いる光導波路は、集積化、微小化、高機能化、低価格化をめざして、近年検討が盛んになってきている。実際に、石英系光導波路が光通信分野の一部では実用化されるに至っている。また、安価な材料を用いて、簡便な作製法が選択できる高分子導波路の検討も盛んである。例えば、リソグラフィーやエッチングなど半導体加工に用いる方法の適用や感光性高分子あるいはレジストを用いる方法を挙げることができる。特に感光性高分子を用いてコアを形成して導波路を形成する方法は、パターンフィルムを通して紫外線を照射し、未露光部を溶剤類で除去して形成する方法等が行われ、その作製方法が簡便で低価格化には適しているが、パターン化するのに溶剤を使用する必要があり安全及び環境の問題があり、又感光性高分子の透明性が不十分で吸収損失が高かったり、作製されるコア形状の均一性、再現性に問題があって、散乱損失が高くなることがあり、その導波路特性が石英系光導波路と同程度の性能を有する光導波路は作製されていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した課題を解決し、希アルカリ水溶液でパターン化することが可能で、加工性に優れる低価格と高性能化を同時に満足する光導波路用樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、エチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）と希釈剤（B）を主成分とする光導波路用樹脂組成物

は、組成を変えることにより屈折率をある程度自由に制御できること、未露光部を希アルカリ水溶液により除去することによりパターン化できること、光導波路のコア部やクラッド層に適用したとき光透過性に優れ、且つ平坦性に極めて優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、（1）、分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）と希釈剤（B）と光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする光導波路用樹脂組成物、

（2）、エチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）は、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）と（メタ）アクリル酸（b）と任意成分として、分子中に1個のカルボン酸と2個の水酸基を有する化合物（c）の反応物（I）と多塩基酸無水物

（d）の反応物である（1）記載の光導波路用樹脂組成物、（3）、（1）または（2）記載の光導波路用樹脂組成物の硬化物、に関する。

## 【0006】

【本発明の実施の形態】本発明の光導波路用樹脂組成物は、分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）と希釈剤（B）と光重合開始剤（C）との混合物である。

【0007】本発明では、エチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）を使用する。エチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）は、分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有する樹脂であれば、好ましく使用できる。より好ましいものとしては、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）と（メタ）アクリル酸

（b）と任意成分として、分子中に1個のカルボン酸と2個の水酸基を有する化合物（c）の反応物（I）と多塩基酸無水物（d）の反応物である樹脂を挙げることができる。

【0008】分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、1, 3-ビス（1-（2, 3-エポキシプロポキシ）-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル）ベンゼン、1, 4-ビス（1-（2, 3-エポキシプロポキシ）-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル）シクロヘキシル、フェノールあるいはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、例えば「YX4000」（油化シェルエポキシ社製）、特殊グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、例えば、東都化成社製、YDC1312、新日鉄化学社製、ESLV-80XY、ESLV-90DR、日

本化薬社製、NC-3000P、EPPN-502H、等のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、例えば「エピクロンHP-4032」

(大日本インキ化学工業社製)、ジシクロ型エポキシ樹脂、例えば「エピクロンHP7200H」(大日本インキ化学工業社製)、「XD-1000」(日本化薬社製)、脂環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。

(メタ)アクリル酸(b)は、アクリル酸、メタクリル酸等を挙げることができる。

【0009】分子中に1個のカルボン酸と2個の水酸基を有する化合物(b)の具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、ジメチロールカプロン酸等を挙げることができる。

【0010】多塩基酸無水物(d)の具体例としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリメリット酸等を挙げることができる。

【0011】前記、エポキシ樹脂(a)中のエポキシ基1当量に対して、前記、(メタ)アクリル酸(b)と任意成分としての化合物(c)の総量中のカルボキシル基0.5~1.1当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは、0.85~1.0当量を反応させる。(b)成分と(c)成分の使用割合は、(b)成分+(c)成分の総量1.0当量とした場合、(b)成分は、0.10~1.00当量が好ましく、特に好ましくは0.50~1.00当量であり、(c)成分は、0~0.90当量が好ましく、特に好ましくは、0~0.50当量である。前記、(d)成分は、(a)成分と(b)成分と(c)成分の反応物(I)中の水酸基1当量に対して、(d)成分中の無水物基0.1~1.0当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは0.3~0.9当量である。

【0012】前記、(a)成分、(b)成分及び(c)成分を反応させる場合、反応を促進するために、触媒を使用するのが好ましい。触媒の具体例としては、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチビン、トリフェニルホスフィン等である。

【0013】反応物(I)の希釈剤を使用することもできる。希釈剤の具体例としては、反応性単量体や溶剤類を挙げることができる。反応性単量体の具体例としては、ラウリル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、0-フェニルフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート、

シアノフェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン等の単官能性反応性単量体、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジグリコールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(又はテトラ)(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのε-カプロラクトン付加物のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのε-カプロラクトン付加物のトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのε-カプロラクトン付加物のポリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAヘキサフルプロピルポリエトキシジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールヘキサフルオロプロピルポリエトキシジ(メタ)アクリレート等の多官能性反応性単量体等を挙げることができる。

【0014】溶剤類の具体例としては、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン等のエーテル類、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、カルビトールアセテート等のエステル類等を挙げることができる。

【0015】反応温度は、70~110℃が好ましく、特に好ましくは90~100℃である。反応時間は、15~40時間が好ましい。

【0016】(a)成分、(b)成分及び(c)成分の反応物(I)中の水酸基と(d)成分中の無水物基を反応温度は70~110℃が好ましく、反応時間は、5~20時間が好ましい。

【0017】得られた生成物であるエチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂(A)の酸価(mg KOH/g)は、30~110が好ましく、特に好ましくは40~90である。

【0018】本発明では、希釈剤（B）を使用する。希釈剤（B）の具体例としては、前記、反応性単量体（B-1）や、前記、溶剤類（B-2）等を挙げることができる。

【0019】本発明では、光重合開始剤（C）を使用する。光重合開始剤（C）の具体例としては、2，2-ジエトキシアセトフェノン、2，2-ジエトキシー-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾフェノン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルベンゾイソホメート、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0020】本発明の光導波路用樹脂組成物中、前記（A）～（C）成分の使用割合としては、（A）成分100重量部に対して、（B）成分は、10～500重量部が好ましく、特に好ましくは20～200重量部であり、（A）+（B）成分の総量100重量部に対して、（C）成分は0.05～10重量部が好ましく、特に好ましくは、0.1～6重量部である。

【0021】なお、本発明において、前記、（A）及び（B）成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物（E）を使用することができる。エチレン性不飽和基含有化合物（E）の具体例としては、（メタ）アクリレートオリゴマー類、マレイミド化合物類、ビニルエーテル化合物類、N-ビニル化合物類等を挙げることができる。

【0022】なお、本発明において、必要な場合は、各種エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤、光カチオン重合開始剤、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤、可とう性付与剤、特性改質剤等を加えることができる。これらの材料を単独あるいは混合して主成分に加えることにより樹脂組成物の特性を改質することができる。

【0023】本発明の樹脂組成物は、（A）～（C）成分及び前記の（E）成分、各種エポキシ樹脂、シランカップリング剤等を混合、溶解し、クリーンルーム内での口過をすることにより得ることができる。

【0024】本発明の光導波路の作製方法としてはクラッドは通常の高分子樹脂を用いる場合とコア材と同様の紫外線硬化樹脂を用いる場合では若干異なるが、その一例として、

【0025】（1）任意の基板に下層クラッドとなるコアよりも屈折率の小さな樹脂を塗布する。塗布後、加熱乾燥などにより溶媒を除去する。ここに紫外線硬化樹脂を用いるときは紫外線を照射することにより硬化する。

（2）この上にコアとなる本発明の樹脂を塗布し、次に、導波路パターンを有するネガマスクを介して紫外線を照射し硬化した。その後、この試料を希アルカリ水溶

液、例えば3%ジエタノールアミン水溶液で現像したところ、マスクパターンに従い、光照射部のみ硬化し、導波路パターンが作製できた。

【0026】（3）、その後、この上にクラッド用の高分子樹脂又は紫外線硬化樹脂を塗布し、溶媒除去又は紫外線により硬化する。ここで下層クラッド、並びに最後に形成するコア側面部及び上部のクラッドは同じ屈折率であることが望ましく、同一の材料である方が好適である。更に、クラッドに紫外線硬化樹脂を用いた場合、最上面表面が平坦化できる。この場合、多層の光配線が可能になり、多層化を行う場合は（2）、（3）を繰り返せばよい。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが本発明は、これら実施例に限定されない。

（エチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）の合成例）

合成例1

水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル352g、アクリル酸141.2g、P-メトキシフェノール0.2g及びトリフェニルホスフィン1.5gを仕込み、95℃で約32時間反応し、反応後の酸価（mg KOH/g）が0.5以下になったら反応を終了し、次いで無水コハク酸70gを仕込み、90℃で約10時間反応し、酸価（mg KOH/g）70の生成物（A-1）を得た。

【0028】合成例2

フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、LRE-305、エポキシ当量175）175g、ポリエチレングリコールジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD PEG400DA）317.7g、アクリル酸50.4g、ジメチロプロピオン酸40.2g及びP-メトキシフェノール0.5gを仕込み、80℃で溶解混合し、次いでトリフェニルホスフィン1.6gを仕込み、95℃で約32時間反応し、反応液の酸価（mg KOH/g）1.0以下になった後、反応を終了し、次いで無水コハク酸50gを仕込み、90℃で約10時間反応し、反応液中の無水物基が無くなった後、反応を終了し、希釈剤であるポリエチレングリコールジアクリレート50重量%含有、希釈剤を除く、酸価（mg KOH/g）88である生成物（A-2）を得た。

【0029】（実施例1）合成例2で得た生成物（A-2）70g、5-エチル-2-（2-ヒドロキシ-1，1-ジメチルエチル）-5-（ヒドロキシメチル）-1，3-ジオキサンのジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD R-604）30g及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（光重合開始剤）3gから調製した樹脂組成物（a）を準備した。この樹脂組成物（a）の硬化後の屈折率は、波長589nmで

1. 523であった。

【0030】次に、シリコン基板上に、合成例1で得た生成物(A-1) 60 g、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1, 3-ジオキサンのジアクリレート(日本化薬(株)、KAYARADR-604) 40 g及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3 gから調製した樹脂組成物(b)をスピンコートにより塗布して、その全面に紫外線を照射して10  $\mu$ mの下部クラッド層を作製した。

【0031】次に、この下部クラッド層の上に、前記、樹脂組成物(a)をスピンコートにより5  $\mu$ mの厚さに塗布した。なお、下部クラッド層の硬化後の屈折率は波長589 nmで1. 503であった。

【0032】次に、導波路パターンを有するネガマスクを介して紫外線を照射し、その後、この試料を3%ジエタノールアミン水溶液で現像し、導波路パターンを作製した。その後、この導波路パターンおよび下部クラッド層の上に、前記、樹脂組成物(b)を15  $\mu$ mの厚さに塗布し、紫外線を照射して硬化させ、光導波路を作製した。この操作により硬化後の屈折率1. 503の樹脂組成物(b)の硬化物からなる下部クラッド層と上部クラッド層および屈折率1. 523の樹脂組成物(a)硬化物からなるコアを有するマルチモードチャンネル導波路が作製できた。

【0033】得られた光導波路を5 cmの長さに切り出し、波長633 nmのHe-Neレーザー光を用いて光導波損失を調べた結果0. 25 dB/cmであった。